

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 06-290809

(43) Date of publication of application : 18.10.1994

---

(51) Int.Cl. H01M 10/40

---

(21) Application number : 05-073191

(71) Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22) Date of filing : 31.03.1993

(72) Inventor : OKUNO HIROMI

KOSHINA HIDE

MORITA TERUYOSHI

---

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a non-aqueous electrolyte secondary battery, which has a long life and is excellent in capacity retention, by improving solvent composition of an electrolyte.

CONSTITUTION: A non-aqueous electrolyte secondary battery is provided with a negative electrode 3 consisting of a carbon material, which can storage/discharge a lithium ion, and a positive electrode 1 consisting of a non-aqueous electrolyte and oxide including lithium. A titanium positive electrode lead plate 2 is spot-welded in the upper part of the positive electrode 1 while a nickel negative electrode lead plate 4 is spot-welded on the lower side of the negative electrode 3, and a separator 5 is arranged between the positive electrode 1 and the negative electrode 3, and a group of electrode plates is constructed by winding the whole of them spirally. A solvent of the non-aqueous electrolyte includes a mixed solvent of cyclic carbonate and chain carbonate represented by a general formula  $\text{ROCOR}'$  ( $\text{R} \neq \text{R}'$ ,  $\text{R}$ ,  $\text{R}'$  represent alkyl groups of carbon number 1-4), and a rate of the volume of the chain carbonate to the volume of the cyclic carbonate is 1-9. When spacing of 002 face ( $d_{002}$ ) by X-ray diffraction method in the negative electrode carbon material is  $3.39\text{\AA}$  or less, the cyclic carbonate and ethylene carbonate are used, while propylene carbonate is used when spacing is  $3.39\text{\AA}$  or more.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 2 9 0 8 0 9

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 10 月 18 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

A  
Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 1 O L

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平 5-73191

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 3 月 31 日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真 1006 番地

(72) 発明者 奥野 博美

大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 越名 秀

大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 守田 彰克

大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器  
産業株式会社内

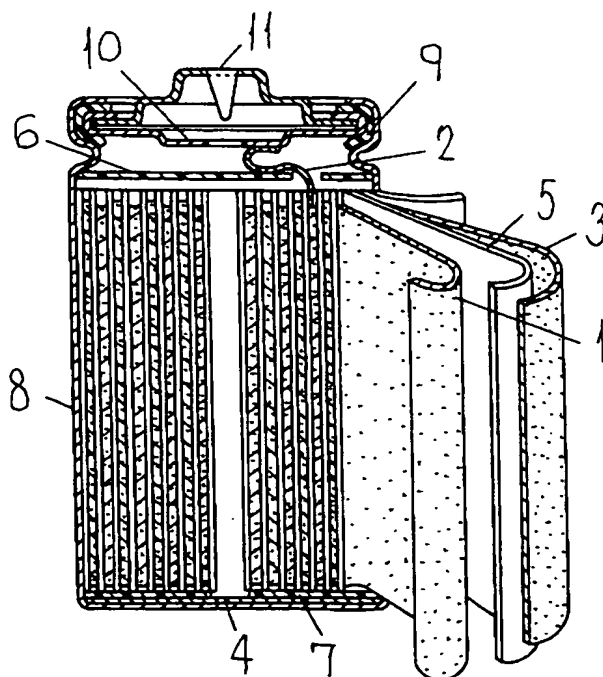
(74) 代理人 弁理士 小鍛治 明 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 電解液の溶媒の改良によって、サイクル寿命特性と低温特性に優れた非水電解液二次電池を提供する。

【構成】 リチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材からなる負極と、非水電解液と、リチウム含有酸化物からなる正極とを備え、非水電解液の溶媒は、環状カーボネートと一般式  $\text{ROCOOR}'$  (ただし、 $\text{R} \neq \text{R}'$ 、 $\text{R}$ 、 $\text{R}'$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基) で示される鎖状カーボネートとの混合溶媒を含み、鎖状カーボネートの体積 / 環状カーボネートの体積の比率が 1 以上 9 以下であり、負極炭素材の X 線回折法による 002 面の面間隔 ( $d_{002}$ ) が 3.39 Å 以下の場合には環状カーボネートにエチレンカーボネートを、3.40 Å 以上の場合にはプロピレンカーボネートを用いることとした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材からなる負極と、非水電解液と、リチウム含有酸化物からなる正極とを備え、上記非水電解液はその溶媒に、一般式  $\text{ROCOOR}'$  (ただし、 $\text{R} \neq \text{R}'$ 、 $\text{R}$ 、 $\text{R}'$  は炭素数 1~4 のアルキル基) で示される非対称形鎖状カーボネートと環状カーボネートとの混合溶媒を含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】 電解液の溶媒成分である非対称形鎖状カーボネートが、エチルメチルカーボネート、プロピルメチルカーボネートおよびプロピルエチルカーボネートからなる群のうちのいずれかである請求項 1 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】 電解液の溶媒成分である非対称形鎖状カーボネートの体積/環状カーボネートの体積の比率が 1 以上 9 以下であり、この非対称形鎖状カーボネートと環状カーボネートとの体積の合計が全溶媒中の 70% 以上を占めている請求項 1 または 2 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】 非水電解液はその溶質に、六フッ化リン酸リチウム、ホウフッ化リチウム、過塩素酸リチウムおよびトリフルオロメタンスルホン酸リチウムからなる群のうち少なくとも一つを含む請求項 1~3 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 5】 正極活物質がリチウムとコバルトの複合酸化物、リチウムとニッケルの複合酸化物、リチウムとマンガンの複合酸化物、リチウムと鉄の複合酸化物、および上記各複合酸化物のそれぞれコバルト、ニッケル、マンガン、鉄を他の遷移金属で一部置換したものからなる群のうちのいずれかである請求項 1~4 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 6】 負極の炭素質材料が石炭コークス、石油コークス、炭素繊維をそれぞれ 2000℃ 以上の温度で熱処理したもの、人造黒鉛、天然黒鉛からなる群より選ばれた単独、もしくは 2 種以上の混合物であり、かつ電解液の溶媒成分である環状カーボネートがエチレンカーボネートである請求項 1~5 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 7】 負極の炭素質材料は、その X 線回折法による 002 面の面間隔 ( $d_{002}$ ) が 3.39 Å 以下である請求項 6 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 8】 負極炭素質材料は、その X 線回折法による 002 面の面間隔 ( $d_{002}$ ) が 3.36 Å 以上 3.39 Å 以下である請求項 6 または 7 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 9】 負極の炭素質材料は、ピッチの炭素化過程において生成するメソフェーズ小球体を原料としたメソカーボンマイクロビーズを 2000℃ 以上の温度で熱処理して黒鉛化したものであり、かつ X 線広角回折法による 002 面の面間隔 ( $d_{002}$ ) が 3.36 Å 以上 3.

38 Å 以下である請求項 8 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 10】 負極の炭素質材料は、その X 線回折法による 002 面の面間隔 ( $d_{002}$ ) が 3.40 Å 以上であり、かつ電解液の溶媒成分である環状カーボネートがプロピレンカーボネートである請求項 1~5 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 11】 負極の炭素質材料は、その X 線回折法による 002 面の面間隔 ( $d_{002}$ ) が 3.43 Å 以上であり、かつ電解液の溶媒成分である環状カーボネートがプロピレンカーボネートである請求項 1~5 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は非水電解液二次電池に関し、さらに詳しくはこの電池のサイクル寿命および低温における容量特性の改善に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小形・軽量で、高エネルギー密度を有する二次電池への要望が高い。このような点で非水電解液系の二次電池、特にリチウム二次電池はとりわけ高電圧・高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。

【0003】 非水電解液電池を二次電池化する場合、その正極活物質には高容量かつ高電圧のものが望まれる。この要望を満たすものとして  $\text{LiCoO}_2$  や  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  系の 4V の高電圧を示す材料が挙げられる。

【0004】 一方、負極材料としては金属リチウムをはじめ、リチウム合金やリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材などが検討されている。しかし金属リチウムには充放電に伴う樹枝状生成物 (デンドライト) による短絡発生の問題があり、リチウム合金には充放電に伴う膨脹収縮に起因した電極の崩れなどの問題がある。従って、最近ではこれらの問題の生じない炭素材がリチウム二次電池の負極材料として有望視されている。

【0005】 一般に、負極材料に金属リチウムを用いた場合、充電時に負極表面に生成される活性なデンドライトが非水溶媒と反応して溶媒の一部に分解反応を引き起こし、そのことが充電効率を下げることは良く知られている。その解消の方策として特開昭 57-170463 号公報では、エチレンカーボネートが充電効率に優れていることに着目し、このエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの混合溶媒を用いることが提案されている。さらに特開平 3-55770 号公報では電池の低温特性を改良するためエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒に 2-メチルテトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、4-メチル1,3-ジオキソランなどを混合し、非水電解液の溶媒として用いることが提案されている。

【0006】しかしながら、これらの系を用いても充電効率は最大でも98~99%程度にとどまり、依然として充電効率を十分に高めるまでには至っていない。これは負極にリチウム合金を用いた場合でも同様である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】負極材料に炭素材を用いた場合、充電反応は電解液中のリチウムイオンが炭素材の層間にインターカレートするという反応であるため、リチウムのデンドライトは生成されず、上記のような負極表面での溶媒の分解反応は生じないはずである。しかし実際には、その充電効率は100%に満たず、負極にリチウムもしくはリチウム合金を用いた場合と同様の課題が残る。

【0008】本発明者等は、この現象はリチウム金属を負極に用いた場合のような負極表面における溶媒の分解反応によるものではなく、負極炭素材の層間にリチウムがインターカレートするときにリチウムのみならずリチウムに配位した溶媒も共に層間に引きこまれ、その際溶媒の一部に分解反応を引き起こすことによると考えた。

【0009】つまり、分子半径が大きい溶媒は負極炭素材の層間にスムーズにインターカレートされずに負極材料の層間の入口で分解されるということである。

【0010】一般的にリチウム電池の電解液として優れた溶媒に求められる要件として、誘電率が大きい、すなわち溶質である無機塩を多量に溶解できることが挙げられる。プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどの環状カーボネート類はこの要件を満たす優れた溶媒であると言われているが、これらはいずれもその環状構造ゆえに分子半径が大きく、負極に炭素材を用いた場合、上述した如く充電時に溶媒の分解反応を伴うという問題点を持つ。ただし、その際に負極の炭素材として層間距離が比較的大きい非晶質のものをを用いると、溶媒の分解度合は低下する傾向にある。

【0011】また、これらの溶媒は高粘性であるため、単独で用いると電解液の粘度が高く高率での充放電に難があると共に、低温時の電池容量が小さいという欠点も持つ。特にエチレンカーボネートは凝固点が36.4℃と高く、単独で用いることはできない。この欠点を補うものとして上述した如く、2メチルテトラヒドロフラン、1,2ジメトキシエタン、4メチル1,3ジオキソラン等のエーテル類を混合するという方法が一般的に取られている。その反面これらのエーテル類は酸化分解電圧が低く、二次電池に用いた場合には電池充電時に、その分解反応が起きるためサイクル寿命が短くなる。

【0012】一方、鎖状カーボネートはその構造上、炭素材の層間に入り易く、充電時の分解反応は起こりにくい、逆にこれらの溶媒は誘電率が比較的低く、溶質である無機塩を溶解しにくいという欠点がある。特に構造式 $\text{ROCOOR}'$ 中の炭化水素基 $\text{R}$ と $\text{R}'$ が等しい対称形のカーボネート、たとえば $\text{R}$ 中の炭素数が1であるジ

メチルカーボネートは、構造的に対称性が良いため融点0.5℃と高く、その低温特性上リチウム二次電池の溶媒としては使いがたい。また、炭素数2の炭酸ジエチルは炭素数が多いだけ構造的自由度が高く融点も低くなるが、逆に誘電率が低くなり、電解質の溶解度が低くなるためやはり溶媒としては使いがたい。

【0013】それらの対称形鎖状カーボネートに比べ上記構造式中の $\text{R}$ と $\text{R}'$ が異なる非対称形のカーボネート、例えば $\text{R}$ 、 $\text{R}'$ 中の炭素数がそれぞれ1と2であるエチルメチルカーボネートが優れた溶媒であることは特開平2-148665号で報告されているが、これを単独で用いると低温での溶質溶解能力が不十分のため、低温での放電特性に問題があった。

【0014】さらに、環状および鎖状カーボネートを混合して用いた場合は、それぞれを単独で用いた場合に生じていた上記の問題が解消でき、常温での電池の充放電特性を改良できることを特開平2-289150号で述べている。この発明は中でも非対称形鎖状カーボネートが特に優れたものであることを見出し、報告するものである。

【0015】本発明は、上記の課題を解決するもので、長寿命であり、しかも低温での容量保持率にも優れた非水電解液二次電池を提供することを、主たる目的としたものである。

【0016】また、本発明は非水電解液二次電池にとって好ましい非水電解液の溶媒組成を提供することも目的としている。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決し、先に述べた目的を達成するため、本発明は一般式 $\text{ROCOOR}'$ （ただし、 $\text{R} \neq \text{R}'$ 、 $\text{R}$ 、 $\text{R}'$ は炭素数1~4のアルキル基）で示される鎖状カーボネートと環状カーボネートとを電解液の溶媒に含むものである。特に鎖状カーボネートの体積/エチレンカーボネートの体積の比率を1以上9以下とし、その体積の合計を全溶媒中の70%以上とすることにより、優れた非水電解液二次電池用の電解液を提供するものである。

【0018】又、その際X線回折法による002面の面間隔( $d_{002}$ )が3.39Å以下である炭素材料を負極に用いた場合の環状カーボネートはエチレンカーボネートが、3.40Å以上の炭素材料を負極に用いた場合の環状カーボネートはプロピレンカーボネートが最適な組合せである。

【0019】

【作用】電解液中の環状カーボネートは、溶質である無機塩を多量に溶かすことにより電解液の電導度を上げることに効果があり、鎖状カーボネートは電池の充電時にリチウムに配位して容易に炭素材の層間に入りうるため、溶媒の分解を抑えることができる。

【0020】特に非対称形の鎖状カーボネートを用いる

ことにより、高い電導度と低い融点とを備えた電解液とすることができ、その結果優れた低温特性を発揮する。

#### 【0021】

【実施例】以下、図面とともに本発明の実施例を説明する。なお、これらの実施例においては円筒形の電池を構成してその評価を行った。

【0022】（実施例1）図1に円筒形電池の縦断面図を示す。図において1は正極を示し、活物質であるLiCoO<sub>2</sub>に導電材としてカーボンブラックを、結着剤としてポリ四フッ化エチレンの水性ディスパージョンを重量比で100：3：10の割合で混合したものをアルミニウム箔の両面に塗着、乾燥し、圧延した後所定の大きさに切断したものである。これには2のチタン製リード板をスポット溶接している。なお結着剤のポリ四フッ化エチレンの水性ディスパージョンの混合比率は、その固形分で計算している。3は負極で、メソカーボンマイクロビーズを2800℃で熱処理して黒鉛化したもの（d<sub>002</sub>=3.38Å）を主材料とし、これとアクリル系結着剤とを重量比で100：5の割合で混合したものをニッケル箔の両面に塗着、乾燥し、圧延した後所定の大きさに切断したものである。これにもその下側に4で示すニッケル製の負極リード板をスポット溶接している。5はポリプロピレン製の微孔性フィルムからなるセパレータで、正極1と負極3との間に介在し、全体が渦巻状に捲回されて極板群を構成している。この極板群の上下の端にはそれぞれポリプロピレン製の絶縁板6、7を配して鉄にニッケルメッキしたケース8に挿入する。そして正極リード2をチタン製の封口板10に、負極リード4をケース8の底部にそれぞれスポット溶接した後、所定量の電解液をケース内に注入し、ガスケット9を介して電池を封口板10で封口して完成電池とする。この電池の寸法は直径14mm、高さ50mmである。なお、11は電池の正極端子であり、負極端子は電池ケース8がこれを兼ねている。

【0023】以下実施例1-1について述べる。

（実施例1-1）電解液の溶媒には環状カーボネートであるエチレンカーボネート（以下ECという）と、環状エーテルであるテトラヒドロフラン（以下THFという）と、鎖状エーテルであるジメトキシエタン（以下DMEという）と、鎖状カーボネートであるエチルメチルカーボネート（以下EMCという）を用いて以下に示した円筒形電池A～Eの試作を行った。混合比は体積比で示している。なお電解液の溶質には六フッ化リン酸リチウムを用い、それぞれ1モル/lの濃度になるように調整した。以下、全ての実施例において溶質の種類および濃度は同一にした。

【0024】電池A……EC=100

電池B……EC：THF=20：80

電池C……EC：DME=20：80

電池D……EC：EMC=20：80

電池E……EMC=100

評価した電池特性はサイクル寿命特性と低温特性である。

【0025】試験条件は、充放電電流100mA、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3.0Vとし、20℃で一度充放電を行ない、更に充電した後、温度を-10℃に変えて放電し、その放電容量の大きさを低温特性を評価した。その後温度を20℃に戻し、同様の電圧、電流条件で充放電を繰り返し、放電容量が初期の50%に劣化した時点で試験を終了し、そのサイクル数をサイクル寿命とした。以下全ての実施例において同一の条件で試験を行った。

【0026】電池A～Eのサイクル寿命特性を図2に示す。図2よりサイクル寿命特性のよい順にD-E-A-C-Bとなった。中でもエーテル系溶媒を含むB、Cのサイクル寿命が短かったが、これは上述した如く充電時にエーテルであるTHFやDMEが分解するためと考えられる。次に環状エステルを単独で用いたAのサイクル寿命が短かった。これは充電時に負極では炭素材の層間へリチウムイオンがインターカレートする反応が起きるが、その際リチウムイオンに配位した溶媒分子も共に層間に引き込まれようとするため、環状構造を持ち分子の大きい溶媒は一部分解し、その結果サイクル特性が低下すると考えられる。また、鎖状カーボネート単独系のEは2番目にサイクル寿命が長かったものの、放電容量は小さかった。これは溶媒の誘電率が低いために電解液の電導度が低く、電池の分極が大きくなり、早く放電終止電圧に達したためと考えられる。Dの環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合系は、環状エステルのもつ溶質である無機塩を多量に溶かすことにより電解液の電導度を上げる効果と、鎖状カーボネートのもつ電池の充電時にリチウムを配位して容易に炭素材の層間に入りうることによる溶媒の分解を抑える効果によりサイクル寿命が最も長かった。

【0027】次に図3により低温特性のよい順にB-C-D-A、Eとなり、AとEは低温では作動しなかった。Aは高凝固点溶媒を単独で用いたため低温で電解液が凝固して作動せず、Eは低誘電率溶媒を単独で用いたため低温での電導度が小さく、従って電池の分極が大となり、電流を流すとすぐに放電終止電圧に達したため放電できなかったと考えられる。

【0028】それに対して環状カーボネートとエーテル混合系のB、Cは低温でも比較的高電導度を有するために良好な低温特性を示した。B、Cに比べてDの環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合系は電導度が低く、エーテル系と比べ粘度が高いため、やや低温特性に劣るという結果であった。

【0029】以上の結果よりサイクル寿命特性と低温特性の両特性で優れているのは、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合系であった。

【0030】次に実施例1-2について述べる。

(実施例1-2) 電解液の溶媒として実施例1-1で用いたECとEMCのほか、環状カーボネートであるプロピレンカーボネート(以下PCという)、鎖状カーボネートであるジメチルカーボネート(以下DMCという)、ジエチルカーボネート(以下DECという)、プロピルエチルカーボネート(以下PECという)を組み合わせ調整した以下に示す6種類の混合溶媒系について、上記円筒形電池の試作を行った。

【0031】電池F……EC:DMC=20:80

電池G……EC:EMC=20:80

電池H……EC:DEC=20:80

電池I……EC:PEC=20:80

電池J……PC:DMC=20:80

電池K……PC:EMC=20:80

電池L……PC:DEC=20:80

電池M……PC:PEC=20:80

電池F~Mのサイクル寿命特性を図4、低温特性を図5に示す。

【0032】図4よりサイクル寿命特性のよい順にF-G-H-I-J, K, L, Mとなり、J, K, L, Mはいずれも5サイクルまでに電池に漏液が認められた。これはJournal of Electrochemical Science vol. 117 No. 2 (1970)でA. N. Dey等によって述べられているように、黒鉛上でPCの分解反応が起こり、ガス発生したため電池が開放(ベント)、漏液し、それ以降充放電ができなくなったものである。

【0033】また、EC系で比較した場合、大きな差は見られなかったものの、傾向的には鎖状カーボネートは分子構造の小さいものほどサイクル寿命特性がよいという結果であった。これは充電時に負極の炭素材層間へリチウムイオンとともにインターカレートする際に溶媒分子が小さいほうが溶媒の分解が起こりにくいためと考えられる。

【0034】以上の結果から、負極にメソカーボンマイクロビーズ( $d_{002}=3.38\text{\AA}$ )を用いた場合、サイクル寿命特性は、環状カーボネートにエチレンカーボネートを用いた場合に良好であり、混合する鎖状カーボネートは分子が小さいほど良好であるということがわかった。

【0035】次に図5により低温特性のよい順にK-M-L-G-I-H-J-Fとなり、Fは全く作動しなかった。これはECとDMCの両方が $0^{\circ}\text{C}$ 以上の高凝固点を有するために $-10^{\circ}\text{C}$ で電解液が凝固したからである。PCとDMCの混合系であるJもその次に悪かった。それに比べて低凝固点のEMC, PEC, DECを用いたK~M、あるいはG~Iは比較的良好な低温特性を示した。なかでもEMC, PECの非対称系の鎖状カーボネートを用いた場合に特に低温特性が良好であっ

た。環状カーボネートにはECよりもPCを用いた場合のほうが低温特性は優れており、これは低温における電解液の粘度がPCを用いたほうが低くなることによると考えられる。

【0036】以上の結果から負極にメソカーボンマイクロビーズ( $d_{002}=3.38\text{\AA}$ )を用いた場合、サイクル寿命特性、 $-10^{\circ}\text{C}$ における低温特性の両方において、ECと非対称系の鎖状カーボネートの混合系が良好であり、特にECとEMCとの混合系が良好であった。

10 【0037】次に実施例1-3について述べる。

(実施例1-3) 電解液の溶媒として実施例1-2で最もよい特性を示したECとEMCとを用いて、以下に示す6種類の混合溶媒系について上記円筒形電池の試作を行った。

【0038】電池N……EC:EMC=5:95

電池O……EC:EMC=10:90

電池P……EC:EMC=20:80

電池Q……EC:EMC=30:70

電池R……EC:EMC=40:60

20 電池S……EC:EMC=50:50

電池T……EC:EMC=60:40

電池N~Tのサイクル寿命特性を図6、低温特性を図7にそれぞれ示す。

【0039】図6よりサイクル寿命特性のよい順にO-P-Q-R-S-N-Tとなった。Tの寿命が短いのは溶媒分子が大きく、充電時に分解しやすいECの比率が大のためで、またNの寿命が短いのはECの比率が小さいために溶質溶解能力が不足し、それにともなって電解液の電導度が低下し、電池内で充放電反応が均一におこらずに反応深度の深い部分のサイクルに伴う容量劣化が大きくなり、電池全体としての容量劣化も大きくなったと考えられる。それ以外のO~Sの電池では溶媒分子が小さく、充電時に分解しにくいと考えられるEMCの比率が大きいほどサイクル寿命特性が良好であるという結果であった。

【0040】次に図7より低温特性のよい順にP-O-Q-R-S-N, Tとなり、NとTは全く作動しなかった。Tが作動しなかったのは高凝固点溶媒のECの比率が大であるために低温で電解液が凝固したためである。一方Nが作動しなかったのはECの比率が小さいために溶質溶解能力が不足し、それにともなう電解液の電導度の低下のためと考えられる。それ以外のO~Sの電池では電導度が高い組成ほど低温特性がよかった。

【0041】以上の結果からECとEMCとの混合比率はEC/EMCの値が1以上9以下の範囲が適していることがわかった。

【0042】次に負極の炭素材の結晶性と、最適な環状カーボネートの種類について検討を行った。

50 【0043】負極には気相成長炭素繊維(VGCF)を用い、その焼成温度を $1400\sim 2800^{\circ}\text{C}$ の範囲で変

えることによってX線回折法による002面の面間隔(d002)値を変えた5種類の負極について、EC+EMC、PC+EMCの2種類の電解液の適合の良否を検討した。

【0044】以下、その実施例2について述べる。

(実施例2) 負極材料と、電解液中の溶媒が異なる以外\*

電解液 \ d002値	3.38 [Å]	3.39 [Å]	3.40 [Å]	3.43 [Å]	3.45 [Å]
EC+DEC	電池a	電池b	電池c	電池d	電池e
PC+DEC	電池f	電池g	電池h	電池i	電池j

【0046】電池a~jのサイクル寿命特性を図8、各電池の10サイクル目の放電容量を図9にそれぞれ示す。

【0047】図8よりf、gを除く電池はいずれもサイクル寿命が長かったが、fとgは5サイクル目までに電池に漏液が認められた。これより負極のX線回折法による002面の面間隔(d002)値が3.39Å以下の場合、電解液の溶媒にPCを用いるとガス発生するが、3.43Å以上の場合にはガス発生せずに良好なサイクル寿命特性が得られることがわかった。電池hのサイクル寿命がやや短いのはPCの一部がガス発生を生じているためと考えられる。

【0048】また、大きな違いはないが、電池のサイクル寿命は負極のd002値が大きいほど長い傾向がある。これは炭素層間が大きいほど溶媒の分解が起こりにくいためと考えられる。

【0049】一方、図9より電池の放電容量は負極のd002値が小さいほど、すなわち負極の結晶性が高いほど大きく、電解液に用いる環状カーボネートがECよりもPCであるほうが大きいことがわかった。

【0050】以上の結果から負極の炭素材のX線回折法による002面の面間隔(d002)値が3.39Å以下の場合には電解液の溶媒としての環状カーボネートにECを用い、3.40Å以上の場合にはPCを用いることにより、優れたサイクル寿命特性及び容量特性を得ることができる。

【0051】なお、実施例では正極活物質にリチウムとコバルトの複合酸化物を用いたが、他のたとえばリチウムとニッケルの複合酸化物、リチウムとマンガンの複合酸化物、リチウムと鉄の複合酸化物などのリチウム含有酸化物、もしくは上記複合酸化物のそれぞれコバルト、ニッケル、マンガン、鉄を他の遷移金属で一部置換したものでもほぼ同様の結果が得られた。

【0052】また、電解液の溶質には六フッ化リン酸リチウムを用いたが、他のリチウム含有塩、例えばホウフッ化リチウム、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、六フッ化ヒ酸リチウムなどを用いてもほぼ同様の結果が得られた。

\*は実施例1と全く同一条件で電池を作成した。電池の試作内容を以下の(表1)に示す。溶媒の混合比はいずれも体積比で20:80とした。

【0045】

【表1】

【0053】また、非対称形の鎖状カーボネートとしてエチルメチルカーボネートとプロピルエチルカーボネートを用いたが、他の例えばプロピルメチルカーボネートでもほぼ同様の結果が得られた。ただし、その構造式R-O-C-O-R'におけるRとR'中の炭素数が5以上になると誘電率が低下するため、好ましくは炭素数が4以下のものが望ましい。

20 【0054】また、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの体積の和は、電池の良好なサイクル特性のためには溶媒の主成分をなすことが必要で、上記の和が溶媒全体積の70%以上を占めることが望ましい。

【0055】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明によれば電解液の溶媒に環状カーボネートと非対称鎖状カーボネートとの2成分系混合溶媒を用い、鎖状カーボネート/環状カーボネートの体積比率を1以上9以下とし、その体積の合計(和)が全溶媒体積の70%以上を占めることにより、サイクル寿命特性、低温特性に優れた非水電解液二次電池を提供することができる。

30 【0056】又、その際X線回折法による002面の面間隔(d002)が3.39Å以下である炭素材料を負極を用いた場合の環状カーボネートにはエチレンカーボネートが、3.40Å以上の炭素材料を用いた場合の環状カーボネートにはプロピレンカーボネートが最適な組合せである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における円筒形電池の縦断面図

40 【図2】実施例1-1における電池の20℃でのサイクル寿命を示す図

【図3】実施例1-1における電池の-10℃での放電電圧の推移を示す図

【図4】実施例1-2における電池の20℃でのサイクル寿命を示す図

【図5】実施例1-2における電池の-10℃での放電電圧の推移を示す図

【図6】実施例1-3における電池の20℃でのサイクル寿命を示す図

50 【図7】実施例1-3における電池の-10℃での放電

電圧の推移を示す図

【図8】実施例2における電池の20℃でのサイクル寿命を示す図

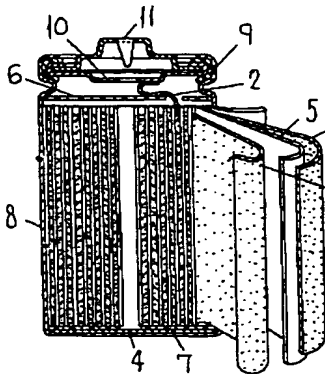
【図9】実施例2における電池の10サイクル目の放電容量を示す図

【符号の説明】

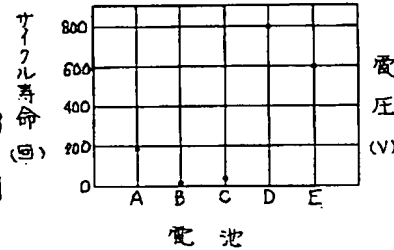
- 1 正極
- 2 正極リード板
- 3 負極

- 4 負極リード板
- 5 セパレータ
- 6 上部絶縁板
- 7 下部絶縁板
- 8 ケース
- 9 ガスケット
- 10 封口板
- 11 正極端子

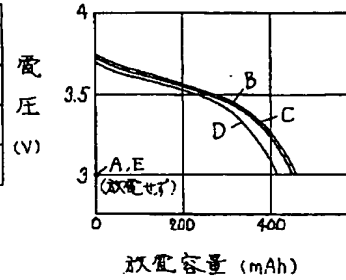
【図1】



【図2】



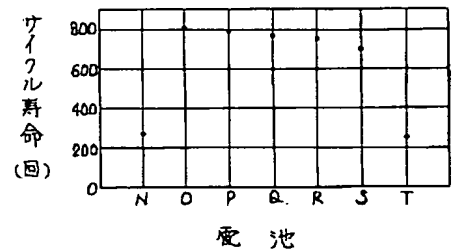
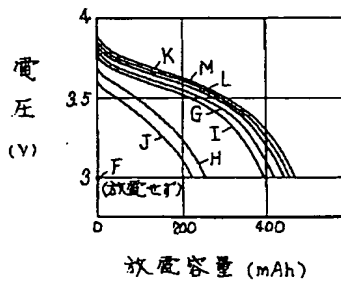
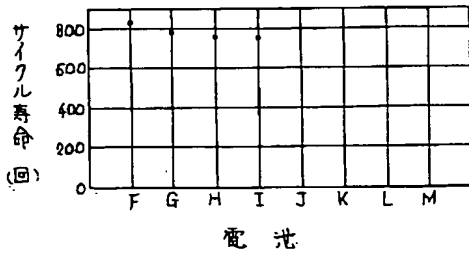
【図3】



【図5】

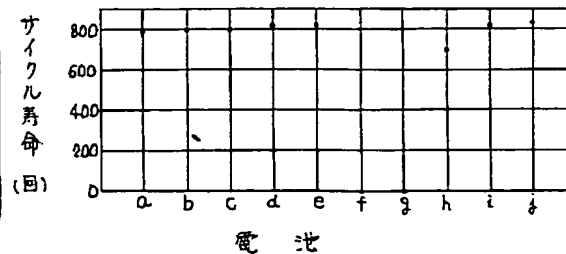
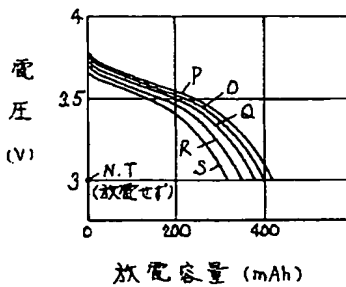
【図6】

【図4】



【図7】

【図8】





【図9】

